Aula

8

# EQUILÍBRIO E TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

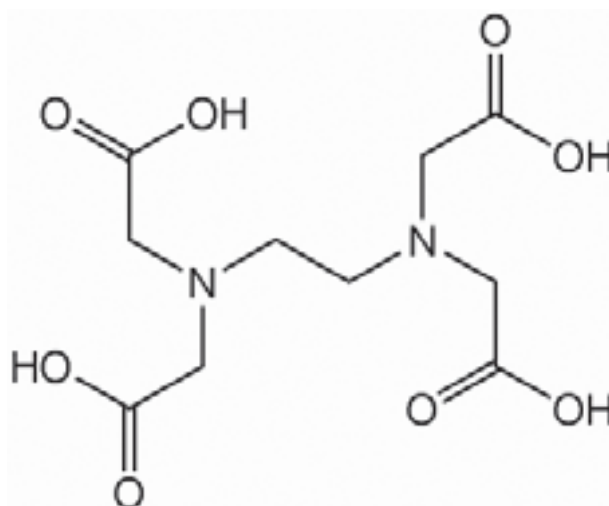
## METAS

Apresentar os princípios da titulação de complexação;
apresentar uma típica titulação de complexação;
calcular a curva de titulação;
apresentar indicadores metalocrômicos.

## OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
entender a formação de íon complexo;
reconhecer a espécie ativa do EDTA;
calcular a curva de detecção;
escolher o indicador ideal.

## PRÉ-REQUISITOS

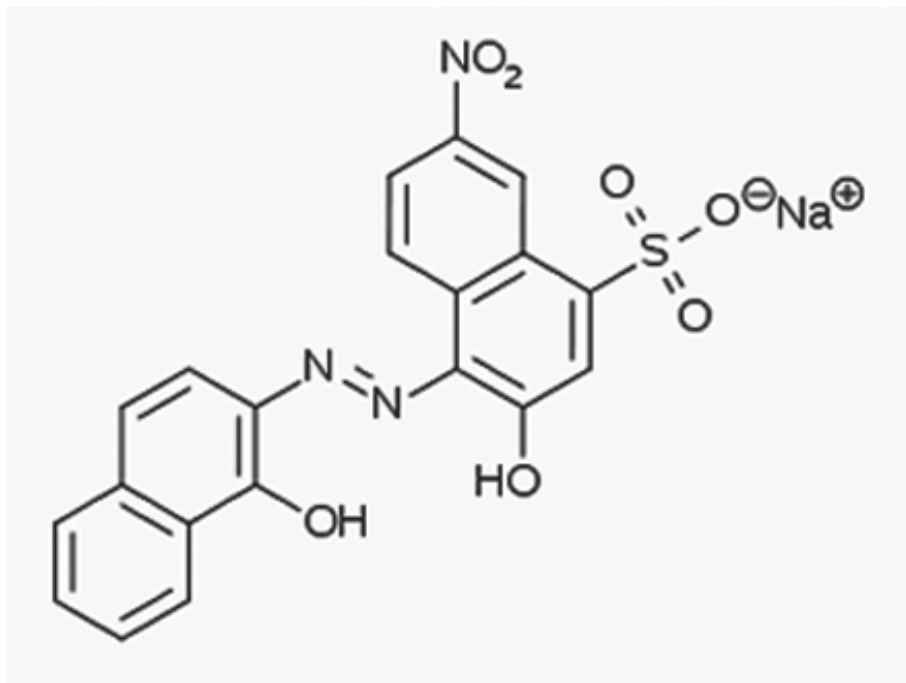
Saber os fundamentos de equilíbrio químico.
Conhecer os princípios de análise volumétrica.



Molécula de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) (Fonte: http://pt.wikipedia.org).

# INTRODUÇÃO

Na aula anterior foi relatado acerca do princípio da titulação de precipitação. Foram ainda apresentados a curva de titulação de precipitação e os indicadores empregados na visualização do ponto final. Por fim, foram descritos a argentimetria, com suas mais típicas aplicações.

Muitos íons metálicos formam complexos estáveis com vários ligantes (agentes complexantes). A titulação de íons metálicos em que o titulante é um agente complexante é chamada de titulação complexométrica, bastante útil para determinar um grande número de metais. O EDTA é o agente complexante mais utilizado nas análises quantitativas devido ao elevado número de grupos complexantes. Sua forma ligante ($Y^{4-}$) é encontrada somente em pH acima de 10. A seletividade pode ser alcançada pelo uso apropriado de agentes mascarantes e pelo controle do pH através de um tampão conveniente.

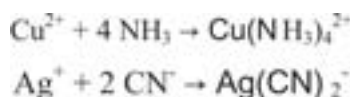
Nessa aula, discutiremos íons metálicos, seu equilíbrio e a influência do pH nesse equilíbrio além disso, veremos como construir a curva de titulação complexométrica, os metais que podem ser titulados em determinados pH e a detecção do ponto final pelo uso de indicadores metalocrômicos tal como o negro de eriocromo T.

Negro de eriocromo T (ou preto de eriocromo T), indicador complexométrico usado em titulações complexométricas, como na determinação da dureza da água (Fonte: http://pt.wikipedia.org).

## TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

A titulação com formação de complexos ou complexometria, compreende as reações que envolvem um íon metálico e um agente ligante multidentado com formação de um complexo suficientemente estável. Esse conjunto formado por um íon metálico e seus grupos associados (ligantes) é chamado de íon complexo.

Íon metálico + ligante → complexos estáveis

Nessa titulação, os íons metálicos são ácidos de Lewis, ou seja, substâncias capazes de receber pares de elétrons provenientes das bases de Lewis, os ligantes. **Ligantes** (agentes complexantes) são geralmente substâncias neutras ou não iônicas que possuem um par de elétrons livres para ligar-se ao íon metálico. Quando o ligante se liga a um íon metálico através de apenas um átomo é chamado de ligante monodentado como $NH_3$, $CN^-$, $Cl^-$, por exemplo.

$$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$$
$$Ag^{+} + 2\,CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^{-}$$

Por outro lado, um ligante multidentado ou quelante é aquele que se liga a um íon metálico através de mais de um átomo ligante. Os complexos quelatos são geralmente mais estáveis que os monodentados. É o **efeito quelato**. Um ligante quelante, com uma estrutura simples é a etilenodiamina, um ligante bidentado, pois ela se liga ao metal através de dois átomos ligantes. O trifosfato de adenosina (sigla inglesa, ATP) é um importante ligante tetradentado.

Nas titulações complexométricas agentes complexantes simples tal como o $NH_3$ são raramente usados como agentes titulantes porque esses ligantes não possuem estequiometria definida e por esse motivo dá origem a reações paralelas, o que dificulta encontrar pontos finais bem definidos na titulação. Isso não ocorre quando usamos o ligante multidentado (quelante) porque nesse caso a estabilidade do complexo aumenta.

O EDTA, ácido etilenodiaminotetraacético é, sem sombra de dúvidas, o agente de complexação mais importante em Química Analítica. Devido ao elevado número de grupos complexantes (2 nitrogênios e 4 oxigênios) o EDTA assim como os outros agentes quelantes, reage sempre na proporção de 1:1 com íons metálicos, sem formar nenhum tipo de composto intermediário. A Figura 1 mostra a estrutura do EDTA.

Figura 1. Estrutura do EDTA.

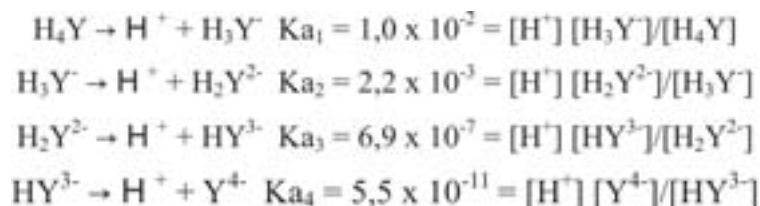
A grande estabilidade desses compostos abriu para o EDTA um vasto campo de aplicações. É utilizado no tratamento de envenenamento por metais, em cereais para facilitar a absorção do Fe, como surfactante na cerveja para estabilizar a espuma, para colorir shampoos e no tratamento de doenças.

O EDTA é um ácido fraco que em solução aquosa dissocia-se produzindo quatro espécies aniônicas:

$$H_4Y \rightarrow H^+ + H_3Y^- \quad Ka_1 = 1,0 \times 10^{-2} = [H^+]\,[H_3Y^-]/[H_4Y]$$

$$H_3Y^- \rightarrow H^+ + H_2Y^{2-} \quad Ka_2 = 2,2 \times 10^{-3} = [H^+]\,[H_2Y^{2-}]/[H_3Y^-]$$

$$H_2Y^{2-} \rightarrow H^+ + HY^{3-} \quad Ka_3 = 6,9 \times 10^{-7} = [H^+]\,[HY^{3-}]/[H_2Y^{2-}]$$

$$HY^{3-} \rightarrow H^+ + Y^{4-} \quad Ka_4 = 5,5 \times 10^{-11} = [H^+]\,[Y^{4-}]/[HY^{3-}]$$

Os valores de Ka mostram claramente que os dois primeiros hidrogênios ionizáveis são mais facilmente dissociáveis do que os outros dois. Na complexação de íons metálicos a espécie ativa é o $Y^{4-}$ cuja concentração depende do pH. A Figura 2 ilustra que somente em pH acima de 10 é que a maior parte do EDTA em solução existe na forma ligante ($Y^{4-}$). Em pH abaixo de 10 onde predominam as outras espécies protonadas $HY^{3-}$, $H_2Y^{2-}$, $H_3Y^-$, o íon $H^+$ compete com o íon metálico pelo EDTA. Em pH 4,0 por exemplo, a espécie predominante em solução é $H_2Y^{2-}$ e sua reação com um metal como o zinco, pode ser descrita pela equação:

$$Zn_2+ + H_2Y^{2-} \rightarrow ZnY^{2-} + 2H^+$$

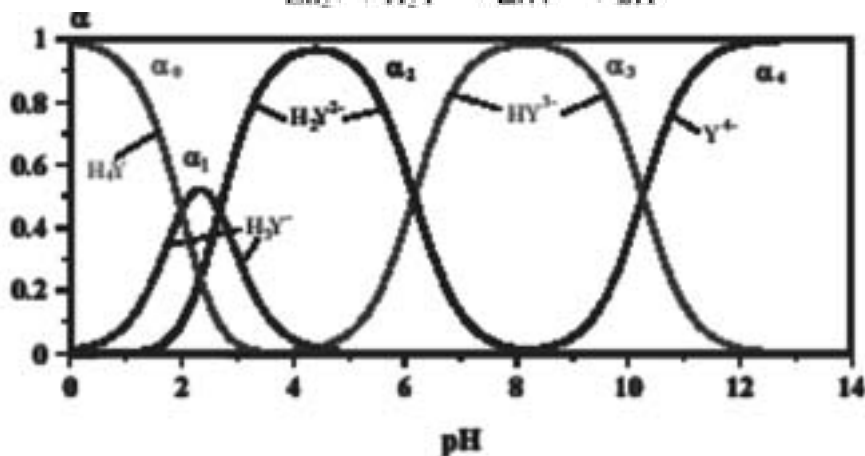



Figura 2. Distribuição das várias espécies derivadas de EDTA em função do pH.

É claro que à medida que o pH diminui, este equilíbrio se desloca no sentido de impedir a formação do quelato $ZnY^{2-}$, então existe um valor de pH abaixo do qual a titulação do Zn com EDTA não poderá ser realizada porque a fração de EDTA na forma não será mais a mesma. Dessa forma, em um determinado pH podemos calcular a fração de EDTA disponível. A fração total da espécie que existe como $Y^{4-}$ a um pH determinado pode ser calculada pela equação abaixo, mas existe valor tabelado para todos os pH, como mostra a Tabela 1.

$$1/\alpha_4 = 1 + [H^+]/K_4 + [H^+]^2/K_3 K_4 + [H^+]^3/K_2 K_3 K_4 + [H^+]^4/K_1 K_2 K_3 K_4$$

Tabela 1. Valores de $\alpha_{Y4-}$ para o EDTA, a 20°C para diferentes pH.

| pH | $\alpha_{Y^{4-}}$ | pH | $\alpha_{Y^{4-}}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $1,3 \times 10^{-23}$ | 8 | $5,6 \times 10^{-3}$ |
| 1 | $1,9 \times 10^{-18}$ | 9 | $5,4 \times 10^{-2}$ |
| 2 | $3,3 \times 10^{-14}$ | 10 | 0,36 |
| 3 | $2,6 \times 10^{-11}$ | 11 | 0,85 |
| 4 | $3,8 \times 10^{-9}$ | 12 | 0,98 |
| 5 | $3,7 \times 10^{-7}$ | 13 | 1,00 |
| 6 | $2,3 \times 10^{-5}$ | 14 | 1,00 |
| 7 | $5,0 \times 10^{-4}$ | - | - |

A constante de equilíbrio para a reação de um metal com um ligante é chamada de constante de formação, $K_f$, ou constante de estabilidade. Quando o metal tem constante de formação elevada ele arrasta o $Y^{4-}$ e o ajuste do pH pode ser desnecessário. Quanto mais elevado o valor de log $K_f$ mais estável é o complexo.

Como na faixa de pH 10-12 existem diferentes valores de $á_4$ é conveniente expressar a fração de EDTA livre na forma de $Y^{4-}$ escrevendo: $[Y^{4-}] = \alpha_{4^-}$ [EDTA]; e a constante de formação para a reação $M^{n+} + Y^{4-} \rightarrow MY^{n-4}$ deverá ser escrita assim:

$$K_f = [MY^{n-4}]/[M^{n+}] [Y^{4-}] \qquad K_f = [MY^{n-4}]/[M^{n+}]\, á_4[EDTA]$$

Se o pH for fixado num determinado valor, $á_4$ será uma constante que pode ser combinada com $K_f$.

$$K_f´ = á_4 K_f = [MY^{n-4}]/[M^{n+}] [EDTA]$$

A constante $K_f$ ´ recebe o nome de constante de formação condicional. O valor de $K_f$ ´ expressa a formação da espécie $MY^{n-4}$ em qualquer valor de pH como se todo o EDTA estivesse em uma única forma ($Y^{4-}$). Podemos então determinar o valor de $\alpha_{4-}$ e calcular $K_f$ ´, em qualquer valor de pH desejado.

O valor do pH do meio pode ser usado para selecionar que metais serão titulados e que metais não serão titulados pelo EDTA como mostra a Figura 3. Os metais com constantes de formação mais elevadas podem ser titulados em valores de pH mais baixos porque o complexo é forte o suficiente para puxar o $Y^{4-}$ da solução. Na volumetria com EDTA, a técnica de titulação direta consiste em tamponar convenientemente a solução contendo o cátion desejado e, então, titular com a solução padrão de EDTA. A adição do tampão é necessária para ajustar o pH do meio requerido e impedir a acidificação do meio com a liberação de $H^+$ no curso da titulação.

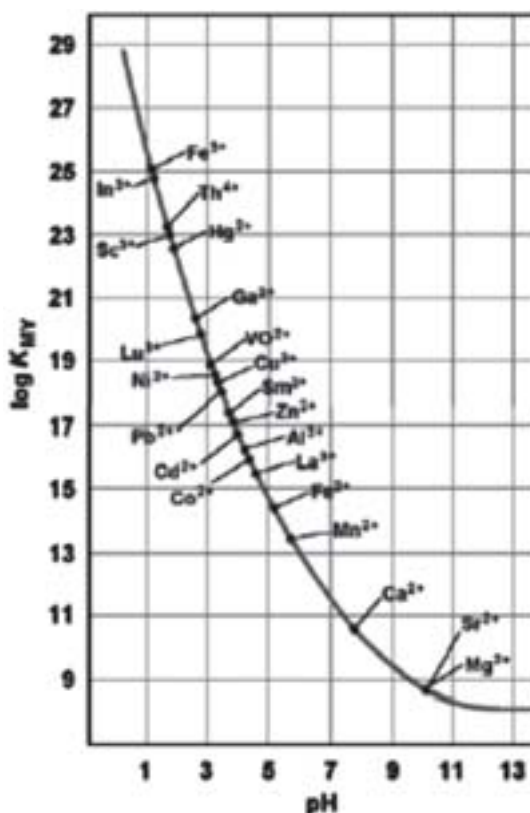



Figura 3. Valores de pH mínimos para a titulação de vários íons metálicos com EDTA.

Além do titulante (EDTA), certas substâncias presentes em solução podem formar complexos com os íons metálicos e, como consequência, competir com a reação básica da titulação. Estes complexantes são algumas vezes adicionados propositalmente para eliminar interferências e, neste caso, são chamados de agentes mascarantes. Durante a titulação de certos íons metálicos com EDTA, pode ser necessário adicionar, além de agentes mascarantes e do tampão, um complexante auxiliar para impedir a precipitação do metal na forma de seu hidróxido.

Geralmente este complexante auxiliar é um dos componentes do próprio tampão, colocado em excesso.

## CURVAS DE TITULAÇÃO COM EDTA

Considere a titulação de 100 mL de solução de $Ca^{2+}$ 0,100 mol/L com solução de EDTA 0,100 mol/L a pH=10. Dado $K_f = 5,0 \times 10^{10}$.

Para essa titulação termos as seguintes situações.

Situação 1. Antes da adição de EDTA:

A primeira etapa consiste em calcular o valor da constate de formação condicional, visto que o valor de constante dada no exemplo é a constante de formação sem a contribuição do pH. Além disso, deve-se calcular também o volume de equivalência.

$$K_f{}' = K_f\ \alpha_4$$

$$K_f{}' = 1,75 \times 10^{10}$$

Veq = 100 mL (calculado da mesma maneira como para volumetria de neutralização).

Antes da titulação ser iniciada ($V_{EDTA}$ = 0 mL) temos apenas $Ca^{2+}$ na solução. Então o pCa é dado pelo logarítimo da concentração de $Ca^{2+}$.

$$pCa = -\log [Ca^{2+}]$$

$$pCa = -\log 0,1 = \mathbf{1,0}$$

OBS.: Nas titulações complexométricas determina-se o pMETAL e não mais o pH.

Situação 2. Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Antes do PE, com a adição de 50 mL uma parte do $Ca^{2+}$ reage e se transforma no complexo. A concentração de íons $Ca^{2+}$ é quase igual à concentração de cálcio que não reagiu com o ligante, pois a dissociação do quelato é pequena. O problema resume-se em calcular a concentração do $Ca^{2+}$ restante na solução.

mmol $Ca^{2+}$ inicial = 0,100 mol/L x 100 mL = 10,0

mmol $Ca^{2+}$ reagiu = 0,100 mol/L x 50 mL = 5,0

mmol $Ca^{2+}$ restante = 10,0 – 5,0 = 5,0

Então,

$[Ca^{2+}]$ = 5,0/150 (vol total) = 0,033

Logo,

$$\mathbf{pCa} = -\log 0{,}033 = \mathbf{1{,}48}$$

Situação 3. O ponto de equivalência:

$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightarrow CaY^{2-}$
$x \quad x \quad 0{,}050 - x \approx 0{,}050$
mmol $CaY^{2-}$ formado = 100,0 x 0,100 = 10,0
$[CaY^{2-}]$ = 10/200 = 0,050 mol $L^{-1}$

No PE, todo o cálcio reagiu com o ligante e qualquer íon $Ca^{2+}$ livre surgirá da dissociação do complexo.

Então,

$$K_f' = [CaY^{2-}]/[Ca^{2+}][Y^{4-}] \rightarrow 1{,}8 \times 10^{10} = 0{,}050/x^2$$
$$x = (0{,}050/1{,}8 \times 10^{10})^{1/2} \rightarrow x = 1{,}7 \times 10^{-6} = [Ca^{2+}]$$
$$\mathbf{pCa} = -\log 1{,}7 \times 10^{-6} = \mathbf{5{,}8}$$

Situação 4. Depois do Ponto de Equivalência:

Depois do PE, com a adição de 120 mL de EDTA tem-se um excesso de EDTA. Calculamos a concentração de $CaY^{2-}$ e EDTA em excesso para em seguida, determinar a concentração de $Ca^{2+}$.
$[CaY^{2-}]$ = (100,0 x 0,1)/220 = 0,045 mol/L
$[Y^{4-}]$ = (120 – 100) x 0,1/220 = 0,0091 mol/L

Então,

$$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightarrow CaY^{2-}$$
$$x \quad 0{,}0091 + x \quad 0{,}045 - x$$
$$K_f' = [CaY^{2-}]/[Ca^{2+}][Y^{4-}] \rightarrow 1{,}8 \times 10^{10} = 0{,}045/x\ 0{,}0091$$
$$x = 2{,}8 \times 10^{-10} = [Ca^{2+}]$$
$$\mathbf{pCa} = -\log 2{,}8 \times 10^{-10} = \mathbf{9{,}5}$$

Note que à medida que adicionamos excesso de EDTA, o x = $[Ca^{2+}]$ diminui.

Antes da titulação ser iniciada ($V_{EDTA}$ = 0 mL) temos apenas $Ca^{2+}$ na solução. Então o pCa é dado pelo logarítimo da concentração de $Ca^{2+}$.

$$pCa = -\log [Ca^{2+}]$$

$$pCa = -\log 0{,}1 = \mathbf{1{,}0}$$

OBS.: Nas titulações complexométricas determina-se o pMETAL e não mais o pH.

Situação 2. Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Antes do PE, com a adição de 50 mL uma parte do $Ca^{2+}$ reage e se transforma no complexo. A concentração de íons $Ca^{2+}$ é quase igual à concentração de cálcio que não reagiu com o ligante, pois a dissociação do quelato é pequena. O problema resume-se em calcular a concentração do $Ca^{2+}$ restante na solução.

$$\text{mmol } Ca^{2+} \text{ inicial} = 0{,}100 \text{ mol/L x } 100 \text{ mL} = 10{,}0$$
$$\text{mmol } Ca^{2+} \text{ reagiu} = 0{,}100 \text{ mol/L x } 50 \text{ mL} = 5{,}0$$
$$\text{mmol } Ca^{2+} \text{ restante} = 10{,}0 - 5{,}0 = 5{,}0$$

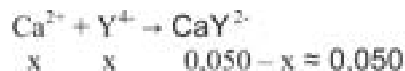
Então,

$$[Ca^{2+}] = 5{,}0/150 \text{ (vol total)} = 0{,}033$$

Logo,

$$\mathbf{pCa} = -\log 0{,}033 = \mathbf{1{,}48}$$

Situação 3. O ponto de equivalência:

mmol $CaY^{2-}$ formado = 100,0 x 0,100 = 10,0
$CaY^{2-}$] = 10/200 = 0,050 mol $L^{-1}$

$$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightarrow CaY^{2-}$$
$$x \quad\quad x \quad\quad 0{,}050 - x \approx 0{,}050$$

No PE, todo o cálcio reagiu com o ligante e qualquer íon $Ca^{2+}$ livre surgirá da dissociação do complexo.

Então,

$$K_f' = [CaY^{2-}]/[Ca^{2+}][Y^{4-}] \rightarrow 1{,}8 \times 10^{10} = 0{,}050/x^2$$

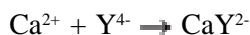
$$x = (0{,}050/1{,}8 \times 10^{10})^{1/2} \rightarrow x = 1{,}7 \times 10^{-6} = [Ca^{2+}]$$

$$\mathbf{pCa} = -\log 1{,}7 \times 10^{-6} = \mathbf{5{,}8}$$

Situação 4. Depois do Ponto de Equivalência:

Depois do PE, com a adição de 120 mL de EDTA tem-se um excesso de EDTA. Calculamos a concentração de $CaY^{2-}$ e EDTA em excesso para em seguida, determinar a concentração de $Ca^{2+}$.

$$[CaY^{2-}] = (100{,}0 \times 0{,}1)/220 = 0{,}045 \text{ mol/L}$$
$$[Y^{4-}] = (120 - 100) \times 0{,}1/220 = 0{,}0091 \text{ mol/L}$$

Então,

$$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightarrow CaY^{2-}$$

$$x \quad 0{,}0091 + x \quad 0{,}045 - x$$

$$K_f' = [CaY^{2-}]/[Ca^{2+}][Y^{4-}] \rightarrow 1{,}8 \times 10^{10} = 0{,}045/ x\ 0{,}0091$$

$$x = 2{,}8 \times 10^{-10} = [Ca^{2+}]$$

$$\mathbf{pCa} = -\log 2{,}8 \times 10^{-10} = \mathbf{9{,}5}$$

Note que à medida que adicionamos excesso de EDTA, o x = $[Ca^{2+}]$ diminui.

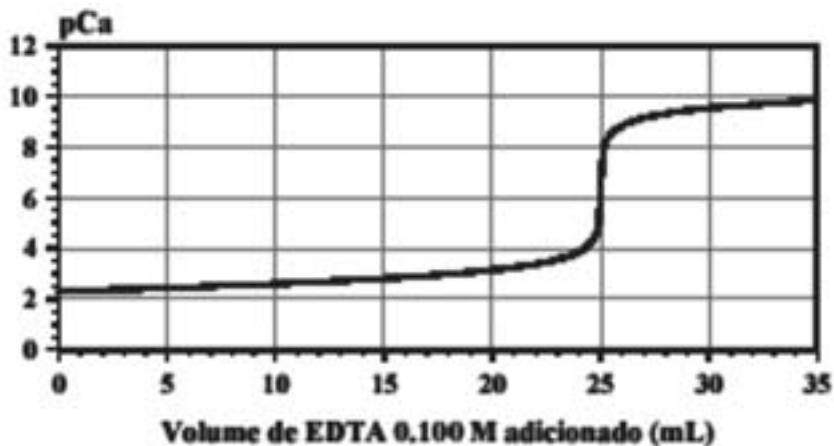



Figura 4. Curva de titulação calculada para 100 mL de $Ca^{2+}$ 0,1 mol/L versus EDTA 0,1 mol/L.

A maior inflexão é obtida em valores de pH mais alto, pois a constante de estabilidade condicional é maior em soluções de baixa concentração de íons $H^+$ (Figura 5).

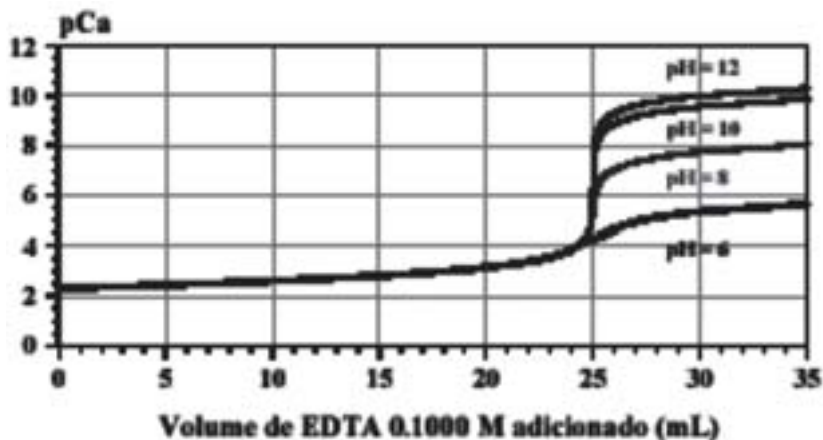



Figura 5. Efeito do pH na titulação de Ca2+ 0,100 mol/L com EDTA 0,1 mol/L.

## DETECÇÃO DO PONTO FINAL: INDICADORES METALOCRÔMICOS

A técnica mais comum para detectar o ponto final em titulações com EDTA é usar um indicador para íons metálicos, os indicadores metalocrômicos. Basicamente, os indicadores metalocrômicos são compostos orgânicos coloridos que formam quelatos com os íons metálicos, de maneira que o quelato tenha uma cor diferente daquela do indicador livre. No processo, o indicador libera o íon metálico, que será complexado pelo EDTA num valor de pM mais próximo possível do PE. Para que um indicador funcione de maneira eficiente, ele deve se ligar ao metal mais fracamente que o EDTA. Se o metal não se dissocia livremente de um indicador dizemos que o metal bloqueia o indicador.

Um exemplo típico de análise quantitativa é a titulação do $Mg^{2+}$ com EDTA, usando-se como indicador negro de eriocromo T (ério T). O ério T forma com os íons metálicos, complexos estáveis de estequiometria 1:1.

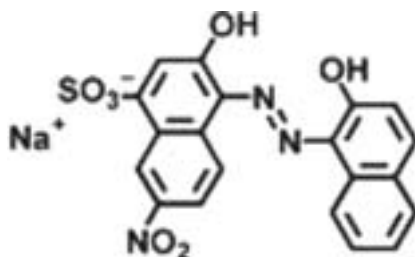



Figura 6. Estrutura do negro de eriocromo T (ério T).

Na formação do quelato metálico, o ério T liga-se ao metal pelos dois átomos de oxigênio dos grupos fenólicos que perdem os hidrogênios e pelo grupo azo. A molécula do ério T é geralmente representada também de modo abreviado como um ácido triprótico, $H_3In$. O íon $H_2In^-$ é vermelho ($pH<6$), $HIn^{2-}$ é azul (pH entre 6 e 12) e $In^{3-}$ é amarelo alaranjado ($pH>12$).

## CONCLUSÃO

Nessa aula, discutimos a formação de complexos estáveis por um íon metálico e um ligante (agente complexante). Seu equilíbrio é influenciado pelo pH da solução e por esse motivo, esta deve ser convenientemente tamponada a um determinado pH. Quando o pH é fixado num determinado valor sua constante recebe o nome de constante de formação. O valor do pH do meio pode ser usado para selecionar que metais serão titulados pelo EDTA. A curva de titulação é calculada de maneira semelhante quando nas titulações ácido-base com três regiões distintas.

## RESUMO

Em uma titulação complexométrica, o analito e o titulante reagem entre si para formar um íon complexo. Os ligantes quelantes (multidentados) formam complexos mais estáveis que os ligantes monodentados. Ácidos aminocarboxilícos sintéticos, como o EDTA, possuem um valor elevado para as constantes de ligação metálica e são muito úteis em Química Analítica. As constantes de formação para o EDTA são expressas em termos de [$Y^{4-}$], embora existam seis formas protonadas de EDTA. Como a fração de EDTA livre na forma de $Y^{4-}$ depende do pH, definimos, convenientemente, uma constante de formação condicional, $K_f$ ´. Quanto maior a constante de formação, mais acentuada a curva de titulação com EDTA. Algumas vezes é necessário adicionar à solução titulada agentes mascarantes para eliminar interferências ou ainda, pode ser necessário adicionar, um complexante auxiliar para impedir a precipitação do metal na forma de seu hidróxido. Para a determinação do ponto final de uma titulação complexométrica, usamos, normalmente, um indicador colorido para íons metálicos.

## ATIVIDADES

1. 50,0 mL de uma solução contendo $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ requer 40,54 mL de uma solução de EDTA 0,01934M para a titulação de ambos os metais. Uma segunda alíquota de 50,0 mL da solução é tratada com KCN para mascarar o $Cd^{2+}$ e depois a solução é titulada com 22,47 mL de EDTA. Calcule as molaridades dos íons $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$.
2. Considerando a titulação do $Zn^{2+}$ com EDTA, a reação é mais completa em pH mais baixo? Justifique sua resposta.

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. Sabemos que o volume necessário para titular juntos os dois metais é 40,54 mL e que para titular apenas um deles ($Pb^{2+}$) é 22,47 mL. Então podemos concluir que para titular o $Cd^{2+}$ precisamos exatamente da diferença entre o volume necessário para titular ambos e o necessário para apenas um. Arrumando os dados:
a) Para a titulação de uma solução 50 mL de $Pb^{2+}$ foi necessário 22,47 mL de EDTA 0,01934 mol/L. Agora é só calcular a concentração do íon Pb2+ na solução como já estamos acostumados, assim:

$$n_{EDTA} = n_{Pb^{2+}}$$
$$0{,}01934 \text{ mol/L x } 22{,}47 \text{ mL} = M_{Pb^{2+}} \text{ x } 50 \text{ mL}$$
$$M_{Pb^{2+}} = 86{,}91 \text{ mol/L}$$

b) Se foram usados 22,47 mL para titular o $Pb^{2+}$ dos 40,57 mL para ambos, temos que para titular o $Cd^{2+}$ foram necessários 40,57 – 22,47 = 18,07 mL. Calculando a concentração do $Cd^{2+}$.

$$n_{EDTA} = n_{Cd^{2+}}$$
$$0{,}01934 \text{ mol/L x } 18{,}07 \text{ mL} = M_{Cd^{2+}} \text{ x } 50 \text{ mL}$$
$$M_{Pb^{2+}} = 69{,}98 \text{ x } 10^{-4} \text{ mol/L}$$

2. Apesar de muitos metais poderem ser titulados em pH mais baixos porque possuem constantes elevadas, a reação de complexação com EDTA é mais completa a pH acima de 10, no qual a maior parte dele está na forma livre $Y^{4-}$, sua espécie ativa.

## PRÓXIMA AULA

AULA 07: Titulação de oxidação e redução

## AUTO-AVALIAÇÃO

1. Para titulação de 100,0 mL de solução de $Ca^{2+}$ 0,100mol/L com solução de EDTA 0,100 mol/L, tamponada em pH 7,0, calcule o valor de $pCa^{2+}$ nos seguintes volumes de EDTA (mL): 0,0; 60,0; 80,0; 90,0; 99,9; 100,0; 100,1; 110,0; 150 e represente a curva de titulação completa comparando-a com a curva de titulação a pH 10.
2. Uma amostra de 0,3677g de $CaCO_3$ puro é dissolvida em ácido clorídrico e a solução é diluída a 250,0 mL em balão volumétrico. Uma alíquota de 25,0 mL da solução requer na titulação 30,26 mL de uma solução de EDTA. Calcule: a) a molaridade da solução de EDTA; b) o n° de gramas de $Na_2Y.2H_2O$ (MM = 372,2) necessários para preparar 50,0 mL da solução.
3. Uma mostra de 200,0 mL de água requer 17,94 mL da solução de EDTA do problema anterior para titulação. Calcule a dureza da água em ppm de $CaCO_3$. Considere 1 ppm = 1mg/L
4. Explique o princípio dos indicadores metalocrômicos. Justifique citando pelo menos um deles numa titulação.

# REFERÊNCIAS

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O.E.S; BARONE, J. C. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. Campinas: Ed. Unicamp, 2001.

CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.

HARRIS, D. **Analise Química Quantitativa**. 5 ed. Ed. LTC. Rio de Janeiro, 2001.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**. 3 ed. v. 1 e 2. Rio de Janeiro: Ed. Livros técnicos e científicos, 1985.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.